

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-212890

(P2000-212890A)

(43)公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51)Int.Cl.⁷
D 21 H 17/45
21/10

識別記号

F I
D 21 H 17/45
21/10

テーマコード(参考)
4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平11-6466

(22)出願日

平成11年1月13日 (1999.1.13)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 史 小重

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社川崎工場内

Fターム(参考) 4L055 AG63 AG71 AG73 AG94 AG97

AG98 AH18 AH50 BD10 FA10

FA12 FA13

(54)【発明の名称】 歩留まり向上剤及びこれを使用する抄紙方法

(57)【要約】

【課題】 白色度、不透明度等の光学的特性及び裂断長等の強度特性に優れた内添紙並びにこれを得るための歩留まり向上剤及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 表面にアニオン電荷を有する中空重合体粒子に多価金属カチオンを吸着させた後、更に両性高分子電解質を吸着させることにより、中空重合体粒子の表面に両性高分子電解質を吸着させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子であることを特徴とする歩留まり向上剤を得る。この歩留まり向上剤をバルブに添加して得たスラリーから抄紙して填料の歩留まり率が向上した内添紙を得る。この内添紙は光学的特性及び強度特性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中空重合体粒子に高分子電解質を結合させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子からなることを特徴とする歩留まり向上剤。

【請求項2】 請求項1の歩留まり向上剤の水性分散液。

【請求項3】 中空重合体粒子に高分子電解質を結合させることを特徴とする請求項1の歩留まり向上剤の製造方法。

【請求項4】 請求項1の歩留まり向上剤を含有してなる抄紙用組成物。

【請求項5】 パルプ及び填料に請求項1の歩留まり向上剤を添加混合して抄紙することを特徴とする抄紙方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、歩留まり向上剤、その水性分散液及び該歩留まり向上剤の製造方法、並びに、該歩留まり向上剤を含有してなる抄紙用組成物及び該歩留まり向上剤を使用する抄紙方法に関する。更に詳しくは、中空重合体粒子に高分子電解質を結合させてなり、そのゼータ電位がプラスである複合中空重合体粒子からなる歩留まり向上剤、その水性分散液及び該歩留まり向上剤の製造方法、並びに、該歩留まり向上剤を含有してなる抄紙用組成物及び該歩留まり向上剤を使用する抄紙方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 新聞、雑誌、書籍等の印刷用紙には、強度、平滑度が良好であるばかりでなく、印刷適性や、白色度、白紙不透明度、印刷後の不透明度等の様々な光学的特性にも優れていることが要求される。

【0003】 紙の白色度や不透明度等の光学的特性や印刷適性を改善するために、製紙工程において、填料、即ち、タルク、カオリンクレー、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、二酸化チタン、ホワイトカーボン等の無機填料や尿素ホルムアルデヒド樹脂、ポリスチレン粒子等の有機填料が使用される。しかしながら、これらの填料は使用された全量が製品中に取り込まれる訳ではなく、相当部分が漣水中に逃げてしまう。また、パルプ中には微細纖維が含まれているが、これらの大部分も製品紙中に残らない。これらの歩留まりの低さは、填料の原単位を向上させ、且つ目的とする諸特性を安定的に得ることを不可能とするだけではなく、白水及び排水処理の負担を大きくする原因であるため、品質上も経済的にも改善すべき点が多い。これらの填料の歩留まりの向上、製品收率の改善、白水及び排水処理負担の軽減のための微細纖維の歩留まり向上、定着率の改善等に種々の工夫がなされている。

【0004】 従来、歩留まり向上剤として、硫酸アルミニウム等の無機化合物や水溶性高分子が使用されてき

た。水溶性高分子の具体例としては、ポリアクリルアミド及びその誘導体、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等の合成高分子や澱粉及びその誘導体等の天然高分子を挙げることができる。特開昭63-235596号公報には、パルプスラリーに水膨潤性のカチオン重合体粒子を添加攪拌し、これに各種イオン性のアクリルアミド系重合体を添加する方法が開示されている。

【0005】 また、上記の水溶性高分子を種々の填料と併用する方法も提案されている。即ち、特開昭57-51900号公報にはカチオン性澱粉とアニオン性コロイダルシリカを用いる方法が、特開昭62-15391号公報には陽イオン性基を有するアクリルアミド系ポリマーとコロイダルシリカとを併用する方法が、特開昭62-110998号公報にはパルプにカチオン性澱粉、カチオン性又は両性のポリアクリルアミド誘導体及びコロイド珪酸を添加する方法が、特開昭62-191598号公報には、カチオンポリマーを添加して、パルプ懸濁液を攪拌剪断したのち、更にペントナイトを添加する方法が提案されている。また、特開平9-195197号公報には、特定の重合法で得た両性高分子水溶性重合体とアニオン性コロイダルシリカ及び/又はペントナイトより成る歩留まり向上剤が開示されている。これらの方によれば、水溶性高分子を単独で用いる方法に比べて歩留まりをある程度向上させることができる。しかしながら、最近の製紙技術の高度化や故紙使用比率の増加による原料パルプ事情の悪化、抄紙用水の水質の低下等の状況に十分に対応しうるものではないため、更に歩留まりを向上させることが望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記のような従来の課題を解決し、製紙工程における紙椎及び填料の歩留まりを向上させ、更には漣水性をも向上させることのできる新規な歩留まり向上剤を提供することにある。また、本発明の他の目的は、この歩留まり向上剤を含有してなる抄紙用組成物及びこの歩留まり向上剤をパルプ及び填料に添加混合して抄紙する抄紙方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を進めた結果、アニオン性中空重合体粒子表面に両性高分子電解質を吸着させて得られる複合粒子を歩留まり向上剤として使用することによって、抄紙時の歩留まりを大幅に向上させ得ることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0008】 かくして本発明によれば、中空重合体粒子に高分子電解質を結合させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子からなることを特徴とする歩留まり向上剤及び中空重合体粒子に高分子電解質を結合させることを特徴とする前記歩留まり向上剤の製造方

法が提供される。また、本発明によれば、前記歩留まり向上剤を含有してなる抄紙用組成物が提供される。更に、本発明によれば、バルブ及び填料に前記歩留まり向上剤を添加混合して抄紙することを特徴とする抄紙方法が提供される。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の歩留まり向上剤は、中空重合体粒子に高分子電解質を結合させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子からなることを特徴とする。この複合中空重合体粒子を構成するための中空重合体粒子は、粒子の内部に一又は二以上の中空部分を有する重合体粒子である。本発明に使用しうる中空重合体粒子は、有機中空重合体粒子であれば特に限定されず、その代表的なものとしては、熱可塑性樹脂を殻とするものを挙げることができる。

【0010】熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレン、ポリ- β -メチルスチレン等のスチレン系樹脂やポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸イソプロピル、ポリメタクリル酸イソブチル、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル等のアクリル系樹脂のほか、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニルアルコール、ポリ- α -ビニルベンジルアルコール、ポリ- β -ビニルベンジルアルコール、ポリ- γ -ビニルベンジルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルプロピオナール、ポリビニルブチラール、ポリビニルイソブチラール、ポリビニルターシャリーピチルエーテル、ポリビニルビロリドン、ポリビニカルバゾール、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、ポリカーボネート等の各種のものを例示することができる。また、上記各重合体に使用する単量体を様々に組み合わせて得られる共重合体等を殻とするものを使用することができる。また、これらの樹脂が多層構造の殻を形成している中空重合体粒子であってもよい。更に、これらの殻は架橋されていてもよい。

【0011】これらの熱可塑性樹脂を殻とする中空重合体粒子は、公知の任意の方法（例えば、特開昭56-32513号公報、特開昭61-185505号公報、特開昭62-127336号公報、特開昭63-123509号公報、特開昭63-135409号公報、特開昭64-1704号公報、特開平2-173101号公報、特開平5-279409号公報、特開平6-248012号公報、特開平10-110018号公報等）で製造することができ、その製造方法により限定されない。

【0012】これらの中空重合体粒子の中でも、ポリスチレン系重合体／ポリ（メタ）アクリル酸エステル系重合体が多層構造の殻を形成している中空重合体粒子が、高い空隙率を得られるので好ましい。

【0013】本発明に好適に用いることのできる中空重

合体粒子は、酸性基含有単量体及びこれと共重合可能な単量体を用いて、例えば、特開昭64-1704号公報、特開平5-279409号公報、特開平6-248012号公報、特開平10-110018号公報等に記載されている方法に従って製造することができる。

【0014】本発明に用い得る中空重合体粒子の空隙率（全粒子体積に占める内部の空隙部の比率）は、特に限定されないが、10%以上であることが好ましい。更に好ましくは、30%以上である。空隙率が低すぎると白色度や不透明度が不十分となる。空隙率が大きいほど、白色度や不透明度の向上の効果が大きくなると考えられるが、実際には、空隙率が90%以上の中空重合体粒子の製造は困難を伴う。

【0015】中空重合体粒子の大きさも、また、特に限定されないが、粒子外径が0.1μm以上、100μm以下であることが好ましく、0.2μm以上、20μm以下のものが更に好ましい。特に好ましくは、0.3μm以上、5μm以下である。粒子外径が0.1μm未満のものは白色度や不透明度向上効果が小さい。

【0016】本発明の複合中空重合体粒子を構成するための中空重合体粒子は、陽電荷を有するものでも陰電荷を有するものでもよいが、陰電荷を有するものが好ましく、中でも-0.01~-0.9meq/gの電荷を有するものであることが好ましい。電荷の量は、更に好ましくは、-0.02~-0.1meq/gである。このような電荷量を付与するための方法は、特に限定されないが、例えば共重合体を構成するための単量体としてカルボキシル基やスルホン酸基等を含有する α 、 β -エチレン性不飽和酸系単量体を使用する方法を示すことができる。

【0017】本発明において使用する中空重合体粒子は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、その一部を特開平10-218950号公報に開示されているようなねお椀型重合体粒子等で代替することができる。

【0018】本発明において、中空重合体粒子に結合させるべき高分子電解質は、その分子中に少なくともカチオン性官能基を含有することが必要であるが、カチオン性官能基のほかにアニオン性の官能基又はノニオン性の官能基を分子中に有していてもよい。アニオン性の官能基をも有する場合は両性高分子電解質となる。これらの高分子電解質の有する電荷は、それらが中空重合体粒子に結合して得られる複合中空重合体粒子のゼータ電位が陽性となる範囲であれば、特に限定されない。例えば、-0.01~-0.9meq/g程度の陰電荷を有する中空重合体粒子と組み合わせる場合は、通常、+0.01~2.0meq/g、好ましくは+0.02~1.0meq/gの電荷を有するものを使用すればよい。

【0019】本発明において使用する高分子電解質の分子量（2種類以上のものを併用する場合は、その平均）は、通常、数平均分子量で5千~1,000万、好まし

くは1万~800万、更に好ましくは、3万~500万である。数平均分子量が5千未満では、複合中空重合体粒子の歩留まりが低く、紙力向上効果も小さい。他方、1,000万を超えると凝集力が大きくなりすぎてフロックが大きくなり過ぎ、操業性が低下すると共に、得られる内添紙の地合が悪くなる。

【0020】本発明において使用する高分子電解質は、天然高分子もしくはその変性物又は合成高分子のいずれでもよい。天然高分子及びその変性物の高分子電解質の具体例としては、澱粉類、グーガム類、セルロース類、キチンキトサン類、乳タンパク質類が挙げられる。

【0021】本発明において使用する合成高分子電解質は、各種官能基を有する単量体の単独又は共重合や各種重合体への官能基の導入等の公知の任意の方法で容易に製造することができる。

【0022】高分子電解質の必須の成分であるカチオン性官能基を導入するため、カチオン性ビニル単量体の例としては、N-メチルアミノエチルアクリレート、N-メチルアミノエチルメタクリレート、N-t-ブチルアミノエチルアクリレート、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシプロビル)アクリレート、N-(2-ヒドロキシプロビル)メタクリレートなどのエチレン系不飽和カルボン酸のN-アルキルアミノアルキルエステル類；2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロビルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロビルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロビルトリエチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-アクリルオキシプロビルトリエチルアンモニウムプロマイド、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロビルトリブチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロビルメチルエチルブチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロビルジメチルフェニルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロビルジメチルシクロヘキシルアンモニウムクロライド等のエチレン系不飽和カルボン酸-N-アルキルアミノアルキルエステル類の4級アンモニウム塩；

【0023】N-アミノエチルビニルエーテル、N-メチルアミノエチルビニルエーテル、N,N-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、N-(3-アリルオキシ-2-ヒドロキシプロビル)ジメチルアミン、N-(4-アリルオキシ-3-ヒドロキシプロビル)ジエチルアミンなどのN-アミノアルキルアルケニルエーテル類及びこれらの4級アンモニウム塩；2-メチルビリジン、4-ビニルビリジン、2-メチル-5-ビニルビリジン、

2,4-ジビニル-ビニルビリジン、1-メチル-2-ビニルキノリン、N-ビニル-N'-メチルイミダゾール等の複素環式含窒素エチレン性不飽和単量体及びこれらの4級アンモニウム塩；トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロビル)-アンモニウムクロライド、3-アクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムクロライド、3-メタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウムクロライド等のアクリルアミド又はメタクリルアミドの4級アンモニウム塩；等が挙げられる。

【0024】高分子電解質の任意の成分であるノニオン性ビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、モノメチルスチレン、ジメチルスチレン、およびトリメチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸又はメタクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸；アクリル酸又はメタクリル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸とメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、2-エチルヘキシルアルコール、グリシジルアルコールその他のアルコール類等とのエステル類； α 、 β -不飽和カルボン酸アミド系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の α 、 β -不飽和ニトリル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル系単量体；ブタジエン、クロロブレン、イソブレン等のジェン系単量体；エチレン、プロピレン等のオレフィン系単量体；を例示することができる。上記のうち、カルボン酸ビニル系単量体、スチレン系単量体、 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル、 α 、 β -不飽和ニトリル系単量体等が好適であり、中でも、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル等がより好適である。

【0025】また、高分子電解質の任意の成分であるアニオン性ビニル単量体の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸及びこれらの塩；メチルフマレート、メチルマレート、エチルイタコネート等の不飽和多価カルボン酸の部分エステル及びこれらの塩；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の α 、 β -不飽和スルホン酸及びこれらの塩；等を例示することができる。これらの単量体は1種だけ使用してもよいし、2種以上使用して共重合させてもよい。

【0026】両性高分子電解質の具体的合成方法としては、例えば、その一成分として α 、 β -不飽和カルボン酸アミド系単量体を含むノニオン性ビニル単量体及びアニオン性ビニル単量体の共重合を行った後にマンニッヒ反応によりカチオン性官能基を導入する方法、その一成分として α 、 β -不飽和カルボン酸アミド系単量体を含

むノニオン性ビニル単量体（及びアニオン性ビニル単量体）の重合を行った後にホフマン反応によりアニオン性官能基及びカチオン性官能基を導入する方法、 α 、 β -不飽和カルボン酸アミド系単量体等のノニオン性ビニル単量体、カチオン性ビニル単量体及びアニオン性ビニル単量体を重合する方法（例えば、特開平9-195197号公報）等が挙げられる。

【0027】 α 、 β -不飽和カルボン酸アミド系単量体の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド；N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-n-プロピルアクリルアミド、N-n-ブロピルメタクリルアミドのようなN-アルキル（メタ）アクリルアミド単量体；N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチル-N-エチルアクリルアミド、N-メチル-N-エチルメタクリルアミド、N-メチルアミノエチルアクリルアミド、N-メチルアミノエチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのようなN、N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド単量体；N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-ブロキシメチルアクリルアミド、N-ブロキシメチルメタクリルアミドのようなN-アルコキシ（メタ）アクリルアミド単量体；等を例示することができる。

【0028】本発明においては、両性合成高分子電解質としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸アミド単量体単位を含有するものが好ましく用いられ、中でも α 、 β -不飽和カルボン酸アミド単量体単位の量が50重量%以上のものが好ましく、70重量%以上のものが更に好ましく、90%以上のものがとりわけ好ましい。

【0029】本発明において使用する高分子電解質は、必ずしも本発明を限定するものではないが、水溶性のものが好ましい。本発明において、高分子電解質は、組成又は分子量等の相異するものを2種類以上併用することができる。

【0030】本発明において、高分子電解質の使用量は、中空重合体粒子100重量部に対して0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、50重量部以下、更に好ましくは1重量部以上、20重量部以下である。

【0031】本発明において使用する複合中空重合体粒子は、中空重合体粒子に高分子電解質を結合させてなるものであるが、そのゼータ電位が陽性であることを必要とする。ゼータ電位の好ましい範囲は、+0.01~100mV、更に好ましくは、+0.1~70mV、特に好ましくは+1~50mVである。この電位が陰性で

は、本発明の目的を達成することができない。複合中空重合体粒子のゼータ電位を前記範囲にするには、その合成に使用する中空重合体粒子及び高分子電解質の電荷量及び使用量等を適宜調整すればよい。

【0032】本発明において使用する複合中空重合体粒子の調製は、中空重合体粒子に高分子電解質を結合させることにより行うことができる。ここで、「結合」は、共有結合、イオン結合、金属結合及び配位結合の狭義の化学結合のほか、分子間の静電引力、分散力、水素結合、電荷移動力その他の分子間及び分子内の弱い結合との全てを含む概念である（例えば、東京化学同人社発行「化学大辞典」第1版第403頁「化学結合」の項）。具体的には、例えば、中空重合体粒子の外殻を構成する重合体等に直接又は結合基を介して高分子電解質を共有結合させる方法、中空重合体粒子に直接又は金属イオン等を介して高分子電解質をイオン吸着させる方法等を例示することができる。

【0033】中空重合体粒子の外殻を構成する重合体等に直接又は結合基を介して高分子電解質を共有結合させる方法としては、中空重合体粒子の外殻重合体形成時に共重合させる方法や外殻重合体形成後にこれにグラフトさせる方法を示すことができる。共有結合の具体的形態としては、中空重合体粒子の表面に存在する官能基（例えば、カルボキシル基、エポキシ基等）と、高分子電解質が有する官能基（例えば、エポキシ基、水酸基、アミノ基等）との反応による方法、中空重合体粒子の表面の官能基に例えばカルボジイミドを結合させ、更にこれに高分子電解質を結合させる方法等を示すことができる。これらの結合形成に使用する官能基は、公知のものを任意の組み合わせで使用することができる。このような共有結合による複合中空重合体粒子の製法においては、カチオン電荷もしくはアニオン電荷を有し又は電荷を有しない中空重合体粒子と、カチオン性高分子電解質又は両性高分子電解質との組み合わせが採用される。

【0034】中空重合体粒子に直接又は金属イオン等を介して高分子電解質をイオン吸着させる場合、（1）カチオン電荷を有する中空重合体粒子に両性高分子電解質を吸着させる方法で製造する方法も可能であるが、（2）アニオン電荷を有する中空重合体粒子に高分子電解質を吸着させる方法で製造する方法が好ましい。

（2）の方法において高分子電解質としては、カチオン性高分子電解質及び両性高分子電解質が使用できる。また、これらを中空重合体粒子に吸着させるには、直接吸着させてもよいが、好適には、中空重合体粒子に多価金属カチオンを吸着させ、次いで、これに両性高分子電解質を吸着させる。この場合においては、両性高分子電解質のアニオン性部分は多価金属カチオンを介在させることによって中空重合体粒子の表面に強く吸着し、両性高分子電解質のカチオン性部分が粒子表面から伸びた構造を有していると思われる。（2）の方法においては、中

空重合体粒子の表面電荷又は金属イオンを吸着させた状態における表面電荷が、ゼロ近傍となるようにするのが好ましい。この表面電荷が大きくマイナスであるときは、これに高分子電解質を添加したときに系が凝集しやすい。また、大きくプラスであるときは高分子電解質のカチオン性部分との反発によって高分子電解質が中空重合体粒子に吸着しにくくなる。吸着の方法は、特に限定されず、例えば、中空重合体粒子の水性分散液に、高分子電解質の水性溶液を添加する、中空重合体粒子及び高分子電解質の両者を水性媒体中で混合する等々の方法を示すことができる。ここで、水性分散液又は水性溶液に用いる水性媒体は、水又は水とこれと混和可能な有機溶媒との混合物のいずれでもよい。

【0035】本発明で使用できる多価金属カチオンは、2価以上の多価金属カチオンであればよい。多価金属の具体例としては、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属；アルミニウム；亜鉛、ジルコニウム、バナジウム等を例示することができるが、中でもアルミニウムが好ましい。多価金属カチオンを吸着させる方法としては、特に限定されないが、多価金属の塩（その例としては、塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を挙げることができる。）や水酸化物等の溶液又は分散液等を中空重合体粒子の水性分散液に添加混合すればよい。

【0036】中空重合体粒子への高分子電解質の結合反応を水性媒体中で行うことによって、本発明の複合中空重合体粒子からなる歩留まり向上剤の水性分散液を得ることができる。また、非水性媒体中で得た複合中空重合体粒子を、従来公知の方法に依って水性分散液とすることも可能である。

【0037】また、本発明の複合中空重合体粒子からなる歩留まり向上剤の水性分散液から、スプレー乾燥等の公知の方法によって、本発明の歩留まり向上剤を分離することができる。

【0038】本発明の抄紙用組成物は、バルブ、填料及び本発明の歩留まり向上剤を含有してなる。抄紙用組成物の調製方法は、特に限定されない。調製の際、歩留まり向上剤は、固体粒子として添加することも水性分散液の状態で添加することも可能である。本発明の抄紙用組成物から抄紙することによって填料の歩留まりを大幅に向上させることができる。

【0039】本発明において抄紙用組成物に使用できるバルブは、水に分散し得るバルブであれば、特に限定されず、その具体例としては、未晒しクラフトバルブ、晒しクラフトバルブなどのケミカルバルブ；メカニカルバルブ；セミケミカルバルブ；合成木材バルブ、回収古紙から得られるバルブ；非木材バルブ等を挙げることができる。本発明においては、所望により、これらのバルブと共に、ガラス繊維、ロックウール等の無機繊維；ポリエチレン、ナイロン、ポリアクリロニトリルなどの合成繊維；セラミック繊維；麦藁、木綿くず等を併用するこ

とも可能である。

【0040】填料の例としては、酸化チタン、シリカ、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、珪酸アルミニウム、珪藻土、クレー、水酸化マグネシウム、タルク等の無機充填剤；中空重合体粒子、お椀型重合体粒子、プラスチックビグメント等の有機充填剤が挙げられる。これらの使用量には特に限定はないが、通常は、バルブ100重量部に対して、0.5～50重量部、好ましくは1～30重量部であり、紙の種類に応じて適宜設定する。

【0041】本発明において、歩留まり向上剤の添加量は、目的とする紙質、歩留まり向上剤の性状等により異なるが、通常、バルブ100重量部（乾燥重量）に対して、0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、更に好ましくは0.05～3重量部である。この添加量が0.005重量部未満では目的とする歩留まり向上の効果が低く、10重量部を超えると、経済的にも不利となる。

【0042】本発明の抄紙用組成物には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、本発明の歩留まり向上剤に、従来使用されている歩留まり向上剤を併用することができる。このような歩留まり向上剤の具体例としては、硫酸アルミニウム、明礬、アルミン酸ナトリウム、カチオン化澱粉、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド等を示すことができる。本発明において、他の歩留まり向上剤の併用量は、特に限定されないが、通常、バルブに対して、5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。

【0043】本発明の歩留まり向上剤を含有する抄紙用組成物は、そのpHが10以下であることが好ましく、特に好ましくは9以下である。10より高いpHでは歩留まり性が低下する傾向にある。また、抄紙用組成物の濃度は、通常、10重量%以下、好ましくは0.4～4重量%である。本発明において、抄紙用組成物を調製する際の各構成成分の添加順序は、特に限定されないが、一例を挙げると、バルブ、填料、次いで所望により使用する各種薬剤を添加し、最後に歩留まり向上剤の順で添加する。

【0044】本発明の抄紙用組成物には、所望により、バルブ、填料及び歩留まり向上剤以外に、硫酸バンド、充填剤、紙力向上剤、サイズ剤及びその他の各種の添加剤を含有させることができる。これらの各種添加剤の添加方法にも特に制限はない。

【0045】紙力向上剤としては、澱粉、酸化澱粉、カチオン化澱粉、エステル化澱粉、グーガム、変性グーガム、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド、ポリアミドエピクロルヒドリン、ポリアミドエポキシ樹脂、メラミン樹脂を挙げることができる。

【0046】内添サイズ剤としては、溶液ロジンサイズ

剤、強化ロジンサイズ剤、ロジンエマルションサイズ剤、アルキルケテンダイマー、アルケニル無水コハク酸等を挙げることができる。

【0047】各種の添加剤の例としては、界面活性剤、酸化防止剤、防黴剤、防腐剤、殺菌剤、pH調整剤、水溶性有機染料、水分散性着色顔料、ワックスエマルジョン、難燃剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0048】本発明において、本発明の歩留まり向上剤を含有する抄紙用組成物の抄紙方法は、特に限定されないが、一例として、以下のような方法を示すことができる。バルブを、所望ならば適宜叩解した後、所定量の水に分散し、これに填料等の所望成分を添加して攪拌分散した後、更に本発明の歩留まり向上剤を添加し、スラリーの濃度を調整して抄紙用スラリーを得る。これを抄紙機にかけて、次いで乾燥することによって所望の内添紙を製造することができる。更に、抄紙後、必要に応じて、カレンダー処理を行うことも可能である。

【0049】本発明の歩留まり向上剤は、従来の二液タイプの歩留まり向上剤における一方の成分として使用することができる。この場合、他方の成分としては、例えば、コロイドシリカ、ベントナイト、アニオン性ポリアクリルアミド、変性澱粉を使用することができる。

【0050】本発明によって得られる内添紙の坪量については、特に制限はないが、通常、20～500g/cm²の範囲で選ばれる。また、内添紙の厚さについても、特別の制限はない。

【0051】本発明の歩留まり向上剤を抄紙組成物に添加することによって、填料、微細纖維及びサイズ剤の歩留まりを大幅に向上させることができる。また、この抄紙組成物から得られる内添紙は、填料等のZ方向分布が均一であり、紙の地合が良く、紙力強度に優れているばかりでなく、平滑度や印刷適に優れているほか、白色度、白紙不透明度、印刷後の不透明度等の様々な光学的特性にも優れている。また、本発明の歩留まり向上剤を含有する抄紙組成物を使用することによって、製紙工程及び印刷工程における紙粉発生量が減少する。

【0052】本発明の歩留まり向上剤によって、填料の歩留まりが向上し、得られる内添紙の諸特性が向上するメカニズムは、以下のように推定されるが、これは本発明を限定するものではない。本発明の歩留まり向上剤は、中空重合体粒子に、単数又は複数の高分子電解質が結合された構造を有するが、歩留まり向上剤粒子の表面の高分子電解質は、高濃度の状態では粒子表面に収縮した状態である。歩留まり向上剤が抄紙系に添加されて希釈されると高分子電解質が粒子表面から広範囲に伸び広がり、高分子鎖のカチオン性部分が、アニオン性のバルブとイオン結合を形成すると共に、アニオン性を有する微細纖維や填料等の細かい物質を吸着し、更にバルブ纖維との間でイオン性架橋を形成することによってシート形成時に系内の填料等のアニオン性微細物質をシート内

に定着させる。

【0053】更に乾燥工程で、もし存在するならば高分子電解質の非イオン部分（例えばアミド基）とバルブ纖維（例えば水酸基）との間に水素結合が生成し、また、バルブ纖維同士が高分子電解質を介して強固に結合する。

【0054】また、複数の高分子電解質が結合された中空重合体は高分子電解質の架橋点となり、高分子電解質の見かけ分子量を大きくすることによって、一層歩留り効果を向上させると考えられる。中空重合体粒子は一つの高分子電解質と他の高分子電解質との間のスペーサーとなり、高分子電解質間のイオン密度を調整し、バルブ纖維間の過凝集を緩和し、結果的に紙の地合を向上させる。填料はフロックに吸着することによって定着されるため、従来の方法で問題であった、紙のZ方向における填料分布の不均一性が改善されると考えられる。

【0055】本発明の抄紙方法によって得られる紙は、そのまま使用してもよいし、塗工用、加工成形用の原紙として使用することもできる。

【0056】発明の好適な実施の形態を以下にまとめた。中空重合体粒子に高分子電解質を結合させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子であることを特徴とする歩留まり向上剤。中空重合体粒子に高分子電解質を共有結合させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子であることを特徴とする歩留まり向上剤。中空重合体粒子に高分子電解質をイオン吸着させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子であることを特徴とする歩留まり向上剤。中空重合体粒子に金属イオンを介して高分子電解質をイオン吸着させてなり、そのゼータ電位が陽性である複合中空重合体粒子であることを特徴とする歩留まり向上剤。高分子電解質が両性高分子電解質である（1）～（4）の歩留まり向上剤。高分子電解質がカチオン性高分子電解質である（1）～（4）の歩留まり向上剤。中空重合体粒子が有機中空重合体粒子である（1）～（6）の歩留まり向上剤。有機中空重合体粒子が、熱可塑性樹脂を殻とする有機中空重合体粒子である（7）の歩留まり向上剤。有機中空重合体粒子がポリスチレン系重合体／ポリ（メタ）アクリル酸エステル系重合体が多層構造の殻を形成している中空重合体粒子である（8）の歩留まり向上剤。中空重合体粒子が、空隙率10%以上、好ましくは30%以上のものである（7）～（9）の歩留まり向上剤。

【0057】中空重合体粒子が粒子外径0.1～100μm、好ましくは0.2～20μm、更に好ましくは0.3～5μmのものである（7）～（10）の歩留まり向上剤。中空重合体粒子が-0.01～-0.9mEq/g、好ましくは-0.02～-0.1mEq/gの電荷を有するものである（7）～（11）の歩留まり向上剤。高分子電解質が+0.01～2.0mEq/g、

好ましくは+0.02~1.0mEq/gの電荷を有するものである(1)~(12)の歩留まり向上剤。高分子電解質が水溶性である(1)~(13)の歩留まり向上剤。高分子電解質が数平均分子量が5千~1,000万、好ましくは1万~800万、更に好ましくは3万~500万の数平均分子量を有するものである(1)~(14)の歩留まり向上剤。高分子電解質が不飽和カルボン酸アミド単量体単位を有するものである(1)~(15)の歩留まり向上剤。不飽和カルボン酸アミド単量体単位の量が50重量%以上、好ましくは70重量%以上、更に好ましくは90重量%以上である(16)の歩留まり向上剤。高分子電解質が、2種類の混合物である(1)~(17)の歩留まり向上剤。高分子電解質の量が中空重合体粒子100重量部に対して、0.1重量部以上、好ましくは0.5重量部以上、50重量部以下、更に好ましくは1重量部以上、20重量部以下である(1)~(18)の歩留まり向上剤。ゼータ電位が+0.01~100mV、更に好ましくは、+0.1~70mV、特に好ましくは+1~50mVである(1)~(19)の歩留まり向上剤。

【0058】上記(1)~(20)の歩留まり向上剤の水性分散液。中空重合体粒子に高分子電解質を結合させることを特徴とする(1)~(20)の歩留まり向上剤の製造方法。結合が、共有結合、イオン結合、金属結合及び配位結合の狭義の化学結合のほか、分子間の静電引力、分散力、水素結合、電荷移動力その他の分子間及び分子内の弱い結合のいずれかである(22)の歩留まり向上剤の製造方法。中空重合体の外殻を構成する重合体等に直接又は結合基を介して高分子電解質を共有結合させる歩留まり向上剤の製造方法。表面にアニオン電荷を有する中空重合体粒子に多価金属カチオンを吸着させた後、更に高分子電解質を吸着させることを特徴とする歩留まり向上剤の製造方法。多価金属カチオンがアルカリ土類金属、亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム及びアルミニウムのイオンからなる群から選ばれるものである(25)の歩留まり向上剤の製造方法。中空重合体粒子への高分子電解質の結合が水性媒体中で行われるものである(22)~(26)の歩留まり向上剤の製造方法。高分子電解質が、2種類の混合物である(22)~(27)の歩留まり向上剤の製造方法。バルブに(1)~(20)の歩留まり向上剤を含有してなる抄紙用組成物。バルブ及び填料に(1)~(20)の歩留まり向上剤を添加混合して抄紙することを特徴とする抄紙方法。

【0059】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の%又は部は、特に断りのない限り、重量基準である。また、ラテックスの重量は、特に断りのない限り、固形分換算である。また、実施例中の各種測定値は以下の方法によって得られたもの

である。

【0060】(中空重合体粒子の直径)透過式電子顕微鏡で100個の粒子について測定した粒子の直径を数平均する。

【0061】(中空重合体粒子又は高分子電解質の電荷量)「新実験化学講座9 分析化学II」(日本化学会編、丸善株式会社発行)の第557頁に記載された方法に従って、希釈した試料に一定量の1/200Nグリコールキトサン溶液(和光純薬工業社製)及び2~3滴の10トルイジンブルー指示薬(和光純薬工業社製)を添加し、これを1/400Nポリビニル硫酸カリウム溶液(和光純薬工業社製)で滴定し、試料の青色が消失しピンク色又は淡紫色を呈するときを終点とする。また、滴定終了時のpHを測定pHとする。試料の分子量及び電荷の量によって、滴定に要する各試薬の量は異なる。従って、実際には、希釈濃度や試薬量は、何回かの試行錯誤によって適切な範囲を定める。試料の電荷量は、下記の式で計算する。

電荷量(mEq/g) = [0.0025 × (1/400Nポリビニル硫酸カリウム溶液滴定量(m1)) - 0.005 × (1/200Nグリコールキトサン溶液添加量(m1))] / 試料固形分量(g)

【0062】(ポリアクリルアミドの数平均分子量)ハイパフォーマンス液体クロマトグラフィー HLC-8020(東ソー社製)を使用して、カラムとしてTSK gel GMPWXL×2、TSK guard column PWXLを使用し、溶離液として0.1M NaNO₃を使用し、ポリエチレングリコールを標準物質として測定したものである。

30 【0063】(ゼータ電位)0.01N KCl、pH 5.5において全自动界面動電現象解析装置PenKem System 3000(PenKem社製)での測定値である。この測定条件下では、(複合)中空重合体粒子の電界による移動が検知される(高分子電解質は検出されない)。従って、例えば、プラスのゼータ電位が観測される場合は、(複合)中空重合体粒子はプラスの電荷を有している。

【0064】(裂断長) JIS P8113-1976により、次式で求める。裂断長(km) = 引張強さ/(試験片の幅×試験片の坪量) × 1000

【0065】(白色度) JIS P8148-1993の方法により、分光色彩白色度計 PF10(日本電色工業社製)を用いてISO白色度を測定する(単位:%)。数値が大きい方が白色度が優れている。

【0066】(不透明度) JIS P8138-1976の方法で、分光色彩白色度計 PF10(日本電色工業社製)を用いて測定する(単位:%)。数値が大きい方が不透明度が優れている。

【0067】(内添紙中の無機填料の含有率) JIS P8128-1976の方法で内添紙中の灰分量を測定

し、これから含有率（単位：重量%）を算出する。

【0068】（填料歩留まり率）スラリー中に添加した填料と、内添紙中の填料との比から、次の式により算出する。

$$\text{歩留率（%）} = (\text{内添紙中の填料含有量} / \text{スラリー中に添加した填料量}) \times 100$$

（濾水性）濾き箱に入る直前の紙料スラリーを採取し、JIS P 8121-1976の2.1項カナダ標準型に従って濾水度を測定する。濾水度値の大きい方が濾水性がよい。

【0069】（参考例1）攪拌機、温度計、還流冷却管及び窒素ガス導入管を備えた五つ口フラスコに、50%のアクリルアミド水溶液155.5部、粉末イタコン酸1.3部、80%アクリル酸0.4部、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート30%水溶液42.8部、粉末メタクリルスルホン酸ナトリウム1.5部、イオン交換水420部を仕込み、希硫酸で反応系のpHを3.5に調整し、窒素ガスを通じて系内の酸素を除去した後、系内温度を60°Cにし、攪拌しながら10%過硫酸アンモニウム水溶液1.0部を添加し、90°Cまで昇温した後、2時間この温度に保ち、数平均分子量10万、+0.6meq/g電荷当量を有する両性ポリアクリルアミド（ア）を得た。

【0070】（参考例2）参考例1と同様にして、50%のアクリルアミド溶液74.0部、80%アクリル酸2.3部、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート30%水溶液31.4部、粉末メタクリルスルホン酸ナトリウム0.5部、0.1%メチレンビスアクリルアミド0.56部、イオン交換水1490部を仕込み、希硫酸で反応系のpHを3.5に調整し、窒素ガスを通じて系内の酸素を除去した後、系内を50°Cにし、攪拌しながら10%過硫酸アンモニウム水溶液1.5部を添加し、80°Cまで昇温した後、4時間この温度に保ち、数平均分子量200万、+0.7meq/g電荷当量を有する両性ポリアクリルアミド（イ）を得た。

【0071】（参考例3）参考例1と同様の装置を用いて、90%のN-ビニルホルムアミド62.7部、酢酸ビニル68.3部、5%トリアクリルホルマル水溶液39.6部、イオン交換水1418.6部を仕込んで、窒素ガスを通じて系内の酸素を除去した後、系内温度を55°Cにし、攪拌しながら2,2'-アゾビス-(2-アミジンプロパンジハイドロクロライド)の10%水溶液2.2部を添加し、60°Cで12時間重合した。その後、未反応のモノマーを除去するため、イオン交換水10部を添加し1時間蒸留を行った。冷却後、3.5%濃塩酸250部を添加し、75°Cに加熱して3時間加水分解させて、数平均分子量100万、+5meq/g電荷当量を有するカチオン性ビニルアルコール/ビニルアミンコーポリマー（ウ）を得た。

【0072】（実施例1）特開平6-248012号公

報実施例7に従って中空重合体粒子を製造した。得られた中空重合体粒子[A]は、粒子径0.7μm、空隙率73%であった。また、この中空重合体粒子[A]のpH5.5におけるゼータ電位は-52mVであった。コンデンサーと攪拌機を備えた2000mlのフラスコに中空重合体粒子[A]のエマルション1000部（固形分8%）を入れ、pHを3.7に調整した。これに、硫酸アルミニウム14~18水和物の8%水溶液56.7部を添加して、20分攪拌して、アルミニウムイオンを表面に吸着させたカチオン吸着中空重合体粒子[B]のエマルションを得た。中空重合体粒子[B]のpH5.5におけるゼータ電位は+0.5mVであった。この中空重合体粒子[B]のエマルションに、数平均分子量10万、+0.6meq/gの電荷を有する両性ポリアクリルアミド（ア）の8%水溶液30.9部及び数平均分子量200万、+0.7meq/gの電荷を有する両性ポリアクリルアミド（イ）の0.1%水溶液206.3部を徐々に添加し、その後、約1時間攪拌して、アルミニウムイオンを介して両性ポリアクリルアミドが吸着された、本発明の歩留まり向上剤[C1]のエマルションを得た。この歩留まり向上剤[C1]のpH5.5におけるゼータ電位は、+13.2mVであった。

【0073】（実施例2）使用するポリアクリルアミドを数平均分子量10万、+0.6meq/gの電荷を有するポリアクリルアミド（ア）の8%水溶液61.9部及び数平均分子量200万、+0.7meq/gの電荷を有するポリアクリルアミド（イ）の0.1%水溶液123.8部に変えたほかは、実施例1と同様にして、本発明の歩留まり向上剤[C2]のエマルションを得た。この歩留まり向上剤[C2]のpH5.5におけるゼータ電位は、+13.6mVであった。

【0074】（実施例3）特開平6-248012号公報実施例7に従って得た中空重合体粒子エマルションを更に水酸化ナトリウムでpH9.5に調整してから、これにスチレン33部とグリシジルメタクリレート20部を添加し、70°Cまで昇温してから、2,2'-アゾビス-(2-アミジンプロパンジハイドロクロライド)の10%水溶液12部を入れ、70°Cに保持し、2時間後グリシジルメタクリレート7部を追加添加し、70°Cで更に8時間反応させ、表面にエポキシ基を有する中空重合体粒子のエマルションを得た。この中空重合体粒子のエマルションをpH8、固形分5%に調整したもの1000部とpH8、濃度0.5%に調整したカチオン性ビニルアルコール/ビニルアミンコーポリマー水溶液（ウ）400部と、コンデンサーと攪拌機とを備えた2000mlのフラスコに添加し、60°Cで24時間反応させて、本発明の歩留り向上剤[C3]のエマルションを得た。この歩留り向上剤[C3]のpH5.5におけるゼータ電位は、+2.8.2mVであった。

【0075】（実施例4）それぞれ別個にナイヤガラビ

ーターで叩解した、脱墨古紙バルブ (DIP) とケミサモメカニカルバルブ (CTMP) と針葉樹未晒しクラフトバルブ (NUKP) とを 56:34:10 の割合で混合して、カナディアンフリーネス (CSFJIS P8 121-1976) 290 m¹ のバルブスラリーを調製した。このバルブスラリーの濃度を 2.4% に調整した。このバルブスラリーを攪拌しながら、これに、バルブの絶乾重量に対して 1.0% (固体分換算) の硫酸アルミニウムを 1% 水溶液で添加し、更に 1 分間攪拌してから微粉珪酸 (ゼオシール 1100V 多木化学 (株) 製) 2.5 部を添加し、更に 5 分間攪拌してから実施例 1 で得た本発明の歩留まり向上剤 [C1] のエマルションを、バルブの絶乾重量に対して 0.1% (固体分換算) を添加し、更に 2 分間攪拌してからバルブスラリー濃度を 0.02% になるように水で希釈し、更に 2 分間に攪拌して抄紙用スラリーを得た。この紙料スラリー *

* を、濾き箱中のバルブスラリー濃度が約 0.004% になるように予めに水を張ってある角型シート抄紙機の濾き箱に移して 100 メッシュの金網で濾してウェットシートを作成した。

【0076】このウェットシートを線圧 5~8 kg/cm の絞りロールで脱水してから、95~110°C の回転式ドラムドライヤーで 1 分間乾燥し、更に線圧 20 kg/cm のスーパーカレンダーに通し、JIS P811-1976 に準じて 20°C、湿度 6.5% の雰囲気下で、2

10 時間で調湿し、坪量 4.3 g/m² の紙を作成した。得られた内添紙 [a] について、填料含有率及び填料の歩留率を算出した。また、内添紙 [a] の坪量、白色度、白紙不透明度及び裂断長を測定した。これらの結果を表 1 に示した。

【0077】

【表 1】

	実施例					比較例		
	4	5	6	7	8	1	2	3
内添紙	a	b	c	d	e	f	g	h
填料								
種類 (注 1)	シリカ	シリカ	タルク	シリカ	シリカ	シリカ	タルク	シリカ
添加量	2.5	4.5	6.5	4.0	3.5	3.0	5.0	2.5
歩留まり向上剤								
種類	C1	C2	C1	C1	C3	—	—	—
添加量(%)	0.1	0.1	0.1	0.25	0.1	—	—	—
カチオン性高分子 (注 2)		—	—	—	—	—	—	0.01
ペントナイト (注 3)	—	—	—	—	—	—	—	0.05
内添紙の特性								
填料歩留率(%)	31.3	28.6	23.8	36.2	40.9	23.3	19.7	16.3
坪量(g/m ²)	40.1	40.3	40.1	39.9	40.2	39.9	40.0	39.7
白色度(%)	52.8	53.5	54.0	54.0	54.3	52.2	52.8	53.2
不透明度(%)	78.4	79.9	79.5	81.1	82.0	77.9	78.3	79.7
裂断長(km)	2.73	2.70	2.70	2.78	2.81	2.71	2.68	2.64
濾水性(m ¹)	334	355	327	350	372	283	274	315

(注 1) * 1 : 微粉珪酸 : ゼオシール 1100V (多木化学社製)

* 2 : タルク : PC タルク (ダイオーネンジニアリング社製)

(注 2) ポリマスター R 605 (伯東社製)

(注 3) オーガノソープ (アライドコロイド社製)

【0078】(実施例 5~8) 歩留まり剤及び填料の種類及び添加量を、表 1 に示すように変えたほかは、実施例 4 と同様にして、内添紙 [b] ~ [e] を得た。これらについて、実施例 4 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0079】(比較例 1 及び 2) 本発明の歩留まり向上剤を使用せず、填料の種類及び量を表 1 に示すように変えた他は実施例 4 と同様にして、内添紙 [f] ~ [g]

を得た。これらについて、実施例 4 と同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0080】(比較例 3) 実施例 4 と同様にして濃度 2.4% のバルブスラリーを得た。このバルブスラリーを攪拌しながら、これに、バルブの絶乾重量に対して 1.0% (固体分換算) の硫酸アルミニウムを 1% 水溶液で添加し、更に 1 分間攪拌してから微粉珪酸 (ゼオシール 1100V 多木化学 (株) 製) 2.5 部を添加し、

19

更に5分間攪拌してから、0.05%カチオン性高分子水溶液を、パルプの絶乾重量に対して0.01%（固形分換算）添加し、1分間攪拌してからペントナイトを、パルプの絶乾重量に対して0.05%を添加し、更に2分間攪拌して抄紙用スラリーを得た。その後、実施例4と同様の操作を行い、内添紙〔h〕を得た。これについて、実施例4と同様の評価を行った。結果を表1に示す。

【0081】表1の結果から、本発明の歩留まり向上剤を使用しない場合又は本発明の歩留まり向上剤に代えて水溶性高分子を使用した場合に比べて、本発明の歩留まり向上剤を用いた場合は、填料の歩留まり率が向上する

20

ことが分かる。この結果、本発明の歩留まり向上剤を使用することによって、填料の使用量を減量することが可能であり、しかも得られる内添紙（〔a〕～〔e〕）は、比較例の内添紙（〔f〕～〔h〕）に比べて、白色度、不透明度及び裂断長の全てについて同等以上の性能を示すことが分かる。

【0082】

【発明の効果】本発明の歩留まり向上剤を使用することにより、填料の歩留まり率が向上し、得られる内添紙は、強度に優れ、更に白色度、不透明度等の光学的特性にも優れている。